

NOV 07 2003

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Shigeo KUROSE

GAU:

SERIAL NO: 10/630,849

EXAMINER:

FILED: July 31, 2003

FOR: MAGNETIC RECORDING MEDIUM

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.

☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed

☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
JAPAN	2002-223850	July 31, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

☒ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

☐ were filed in prior application Serial No. filed

☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number

Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and

☐ (B) Application Serial No.(s)

☐ are submitted herewith

☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Frederick D. Vastine
Registration No. 27,013



22850

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application: 2002年 7月31日

出 願 番 号

Application Number: 特願2002-223850

[ST.10/C]:

[JP2002-223850]

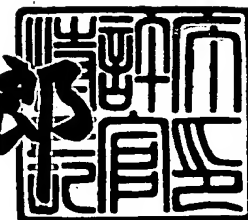
出 願 人

Applicant(s): ティーディーケイ株式会社

2003年 6月18日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田 信一郎



出証番号 出証特2003-3047717

【書類名】 特許願

【整理番号】 TDKP04227

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 G11B 5/738
G11B 5/70

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケ
イ株式会社内

【氏名】 黒瀬 茂夫

【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100096714

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 一郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100096161

【弁理士】

【氏名又は名称】 本多 敬子

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026516

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 磁気記録媒体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 非磁性支持体上に、少なくともカーボンブラックと放射線硬化型バインダーとを含む非磁性層を介して磁性層を有し、前記放射線硬化型バインダーとして、塩基性極性基及びイオウ含有極性基の双方を一分子中に有する放射線硬化型ポリウレタン樹脂を含むことを特徴とする磁気記録媒体。

【請求項 2】 前記塩基性極性基がアミノ基である請求項 1 記載の磁気記録媒体。

【請求項 3】 前記イオウ含有極性基がスルホン酸金属塩基である請求項 1 または 2 記載の磁気記録媒体。

【請求項 4】 前記放射線硬化型ポリウレタン樹脂のガラス転移温度が -20°C 以上 80°C 以下である請求項 1～3 のうちいずれか一項記載の磁気記録媒体。

【請求項 5】 前記放射線硬化型ポリウレタン樹脂の数平均分子量が $5000 \sim 100000$ である請求項 1～4 のうちいずれか一項記載の磁気記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高密度磁気記録媒体に関するものであり、詳しくは、薄層磁性層を有する磁気記録媒体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、繰り返しコピーによる信号の劣化からの開放等の目的で磁気記録媒体のデジタル化が進んできている。またその記録密度も記録データ量が増えることにより、高密度化が求められている。そのために、微細な高飽和磁束密度の金属磁性粉や六角板状のバリウムフェライト粉などの磁性粉を使用することが実用化されている。

【0003】

一方、高密度化のためには、媒体の厚み損失、自己減磁損失を考慮する必要がある、このような観点から磁性層の薄膜化が望まれている。しかし、磁性層が薄膜化すると、磁性層表面に支持体の表面性が反映して電磁変換特性が悪化したりする。このため、従来、支持体表面に、例えば、熱硬化性樹脂を用いた非磁性層を設け、これを介して磁性層を設けることが提案されている。これまでに、かかる非磁性層の耐久性を高めるために、熱硬化性樹脂バインダーについて種々の提案がなされてきたが、近年、より強靱な塗膜を得るために、放射線硬化型バインダーについてもいくつか提案がなされ、使用されるようになってきた。

【 0 0 0 4 】

例えば、非磁性塗料中のバインダーとして放射線硬化型バインダーを用いた技術は、特公平 6 - 5 2 5 6 6 号公報及び特公平 1 - 3 0 2 2 1 号公報において報告されている。しかし、塗膜強度をあげるためにこれら公報で示されるような放射線硬化型バインダーを用いても、分散性が良好な非磁性層用塗料を作製することは困難であり、結果として、磁気記録媒体の電磁変換特性面で悪化傾向が見られた。

【 0 0 0 5 】

かかる問題点を解決するために、本出願人は、先に、下層非磁性層に使用する放射線硬化型バインダーとしてのポリウレタン樹脂の極性基に関する技術を提案した（特開 2 0 0 1 - 8 4 5 6 9 号公報及び特開 2 0 0 1 - 8 4 5 7 0 号公報）。具体的には、特開 2 0 0 1 - 8 4 5 6 9 号公報では、非磁性層に顔料として少なくとも含まれるカーボンブラックの pH を 6 未満の酸性カーボンブラックとし、この非磁性層に使用される放射線硬化型バインダーが、少なくとも塩基性極性基を有するポリウレタン樹脂を含んでいるものとすることが開示されている。また、特開 2 0 0 1 - 8 4 5 7 0 号公報では、非磁性層が顔料として少なくともカーボンブラックを含み、この非磁性層に使用される放射線硬化型バインダーが、リン含有極性基を有するポリウレタン樹脂を含んでいるものとすることが開示されている。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

本出願人が先に提案した上述の先行技術により、カーボンブラックを含む非磁性層の分散性、塗膜の強度がこれまでになく向上し、電磁変換特性及び耐久性の改善が図られた。しかし、今日の、より高度な磁気記録媒体に対する高密度化、ひいては膜厚 0.30 μ m 以下の磁性層薄膜化の要求に対し、必ずしも分散性の面で十分とはいえない状況となってきた。

【0007】

そこで本発明の目的は、これまで以上に非磁性層の分散性を高め、表面性が良好で電磁変換特性及び耐久性に優れた高密度磁気記録媒体を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、前記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、カーボンブラックを含む非磁性層において、塩基性極性基及びイオウ含有極性基の双方を一分子中に有する放射線硬化型ポリウレタン樹脂を使用することにより、前記目的を達成し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は下記に示す通りである。

【0009】

(1) 非磁性支持体上に、少なくともカーボンブラックと放射線硬化型バインダーとを含む非磁性層を介して磁性層を有し、前記放射線硬化型バインダーとして、塩基性極性基及びイオウ含有極性基の双方を一分子中に有する放射線硬化型ポリウレタン樹脂を含むことを特徴とする磁気記録媒体である。

【0010】

(2) 前記(1)の磁気記録媒体において、前記塩基性極性基がアミノ基である磁気記録媒体である。

【0011】

(3) 前記(1)または(2)の磁気記録媒体において、前記イオウ含有極性基がスルホン酸金属塩基である磁気記録媒体である。

【0012】

(4) 前記(1)～(3)のうちいずれかの磁気記録媒体において、前記放射線

硬化型ポリウレタン樹脂のガラス転移温度が -20°C 以上 80°C 以下である磁気記録媒体である。

【0013】

(5) 前記(1)～(4)のうちいずれかの磁気記録媒体において、前記放射線硬化型ポリウレタン樹脂の数平均分子量が $5000\sim100000$ である磁気記録媒体である。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について具体的に説明する。

【0015】

本発明において非磁性層に使用するバインダーの放射線硬化型ポリウレタンは、塩基性極性基とイオウ含有極性基の双方を一分子中に有する。塩基性極性基としては、ジアルキルアミノ基またはトリアルキルアンモニウム基の塩が好ましい。これらの塩基性極性基をポリウレタンに結合させることにより、バインダーがカーボンブラックに対して強く吸着するため、良好な分散性を示すと考えられる。

【0016】

また、イオウ含有極性基としては、 $-\text{SO}_4\text{Y}$ 及び $-\text{SO}_3\text{Y}$ （Yは水素原子またはアルカリ金属）が好ましい。これらイオウ含有極性基を用いることにより、非磁性粉末、特に非磁性酸化鉄に対して良好に作用し、より一層の分散性の向上が示され则认为される。

【0017】

これらの極性基は、いずれも分子中に $0.01\sim0.6\text{mmol/g}$ 、特に、 $0.1\sim0.5\text{mmol/g}$ 含まれていることが好ましい。 0.01mmol/g 未満であると分散の向上効果が十分ではなく、また、 0.6mmol/g を超えると、バインダーの溶解性が落ちてくるため、好ましくない。尚、これらの極性基は骨格ポリウレタン樹脂の主鎖に結合しても、分枝鎖に結合していてもよい。また、かかる極性基の樹脂中への導入は公知の方法を用いて行うことができる。

【 0 0 1 8 】

本発明において、これらの塩基性極性基が結合する樹脂骨格は、放射線硬化性のポリウレタン樹脂である。すなわち、分子内にアクリル二重結合を少なくとも1個有するアクリル系二重結合化合物と、ウレタン結合を有するポリウレタン樹脂が結合したポリウレタンアクリレート樹脂である。

【 0 0 1 9 】

ここにいうアクリル系二重結合とは、アクリル酸、アクリル酸エステル、アクリル酸アミド、メタクリル酸、メタクリル酸エステル、メタクリル酸アミド等の残基（アクリロイル基またはメタクリロイル基）をいう。アクリル系二重結合含有化合物としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ヘキサメチレングリコール等のグリコールのモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパン、グリセリン、トリメチロールエタン等のトリオール化合物のモノ（メタ）アクリレート及びジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール等の4価以上のポリオールのモノ（メタ）アクリレート及びジ（メタ）アクリレート、トリ（メタ）アクリレート、グリセリンモノアリルエーテル、グリセリンジアリルエーテル等のヒドロキシ基含有アクリル系化合物などが好適である。これらのアクリル系二重結合はバインダーの分子内に少なくとも1個以上、好ましくは2～20個存在する必要がある。

【 0 0 2 0 】

本発明に係るポリウレタンアクリレート樹脂とは、一般に、ヒドロキシ基含有樹脂とヒドロキシ基含有アクリル系化合物とポリイソシアネート含有化合物と前記の塩基性極性基及びイオウ含有極性基を有する2種の化合物との反応により得られるものである。ヒドロキシ基含有樹脂としては、ポリエチレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール、ビスフェノールAのアルキレンオキサイド付加物、各種のグリコール及びヒドロキシ基を分子鎖末端に有するポリエステルポリオールなどが挙げられる。これらのなかでもポリエステルポリオールを1成分として得られるポリウレタンアクリレート樹脂が好ましい。

【 0 0 2 1 】

前記ポリエステルポリオールのカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、1, 5-ナフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸、p-(ヒドロキシエトキシ)安息香酸などの芳香族オキシカルボン酸、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸などの脂肪族ジカルボン酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸等の不飽和脂肪酸及び脂環族ジカルボン酸、トリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸などのトリ及びテトラカルボン酸などを挙げる事ができる。

【0022】

また、ポリエステルポリオールのグリコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、ビスフェノールAなどのエチレンオキサイド付加物及びプロピレンオキサイド付加物、水素化ビスフェノールAのエチレンオキサイド及びプロピレンオキサイド付加物、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどがある。また、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールなどのトリ及びテトラオールを併用してもよい。ポリエステルポリオールとしては、他にカプロラクトン等のラクトン類を開環重合して得られるラクトン系ポリエステルジオール鎖が挙げられる。

【0023】

使用されるポリイソシアネートとしては、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、p-フェレンジイソシアネート、ピフェニルメタンジイソシアネート、m-フェレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、3, 3'-ジメトキシ4, 4'-ビフェレンジイソシアネート、2, 4-ナフタレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチル4, 4'-ビフェレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェレンジイソシアネート、4, 4'-ジイソシアネート-ジフェニルエ

ーテル、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、p-キシリレンジイソシアネート、m-キシリレンジイソシアネート、1, 3-ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、1, 4-ジイソシアネートメチルシクロヘキサン、4, 4'-ジイソシアネートジシクロヘキサン、4, 4'-ジイソシアネートシクロヘキシルメタン、イソボロンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物、あるいは全イソシアネート基のうち7モル%以下の2, 4-トリレンジイソシアネートの3量体、ヘキサメチレンジイソシアネートの3量体等のトリイソシアネート化合物が挙げられる。

【0024】

得られるポリウレタンアクリレート樹脂の数平均分子量は、好ましくは5000~100000である。この分子量が5000未満になると高温における耐久走行性に悪影響が出てくるようになり、また100000を超えると塗料分散性が低下するため表面性に悪影響が出てくるようになる。また、かかるポリウレタンアクリレート樹脂のガラス転移温度(T_g)は、好ましくは -20°C ~ 80°C である。この温度が -20°C よりも低くなると高温における耐久走行性に悪影響が出てくるようになり、また、 80°C を超えると、低温における耐久走行性に悪影響が出てくるようになるとともに、カレンダー加工性が低下するために磁性層の表面性が悪化し、電磁変換特性の劣化が生じる場合がある。

【0025】

本発明に係る放射線硬化型バインダーには、上述のポリウレタンアクリレート樹脂のほかに他の樹脂を組み合わせて使用しても構わない。組み合わせる樹脂としては、(メタ)アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、塩化ビニル系共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン系共重合体、ポリアミド樹脂、ポリビニルブチラール、ニトロセルロース、スチレン-ブタジエン系共重合体、ポリビニルアルコール樹脂、アセタール樹脂、エポキシ系樹脂、フェノキシ系樹脂、ポリエーテル樹脂、ポリカプロラクトン等の多官能性ポリエーテル類、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、フェノール樹脂、ポリブタジエンエラストマーなどを放射線硬化型に変性した樹脂類が挙げられるが、これらの中で塩化ビニル系共重合体が好ましい。

【0026】

上述の樹脂を感放射線変性する方法としては、水酸基やカルボン酸基を有する樹脂に対し、（メタ）アクリル基とカルボン酸無水物あるいはジカルボン酸を有する化合物を反応させて変性する方法と、トリレンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチルメタグリレートとの反応物（アダクト体）とを反応させ変性する方法と、エチレン性不飽和二重結合を1個以上及びイソシアネート基1個を1分子中に有し、かつウレタン結合を分子中に持たないモノマーを反応させる方法が代表的であるが、この中で3番めの方法が、変性させやすさ及び変性後の分散性・物性ですぐれており、3番めの方法で変性するのが好ましい。このようなモノマーとしては、2-イソシアネートエチル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。分子内のアクリル基またはメタクリル基の含有量は、好ましくは分子中に平均で1～20個、より好ましくは2～15個存在させる。

【0027】

また、必要に応じて放射線硬化型モノマー又はオリゴマーを使用してもよく、使用することで塗膜の架橋度を上昇させることができる。

【0028】

さらに、本発明に係る放射線硬化型バインダーには、熱安定性を高めるためにエポキシ基を導入することも好ましい。

【0029】

本発明で使用する放射線としては、電子線、 γ 線、 β 線、紫外線などを使用できるが、好ましくは電子線である。また、その照射量は、1～10Mradが好ましく、3～7Mradがより好ましい。また、その照射エネルギー（加速電圧）は100kV以上とするのがよい。さらに、放射線の照射は塗布・乾燥後に巻き取る以前に行うのが望ましいが、巻き取り後に行ってもよい。

【0030】

また、非磁性層には少なくともカーボンブラックが含まれることが必要である。このカーボンブラックには磁性層の表面電気抵抗を下げる役目や塗膜中に添加された潤滑剤を保持する役目をもっており、磁性層への潤滑剤の供給元としての役目や、ベースの突起を埋め磁性層の表面性を改善する役目がある。

【0031】

かかるカーボンブラックの他にさらに他の非磁性粉末を併用することもでき、そのようなものとしては、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 Al_2O_3 、 Cr_2O_3 、 SiO_2 、 ZnO 、 TiO_2 、 ZrO_2 、 SnO_2 などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。この中で、平均長軸径が200nm以下の針状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ または20~100nmの粒状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を併用すると、カーボンブラックのみの塗料のチキソ性を和らげることができ、また塗膜を固くすることができる。さらに、研磨材として、平均粒径0.1~1.0 μm の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ または Cr_2O_3 を併用すると、非磁性層の強度アップにつながる。これら顔料中でカーボンブラックが占める割合は5重量%~100重量%、好ましくは10~100重量%である。5重量%より少ないと、添加される潤滑剤の保持力が落ち、耐久性が悪化する。また、磁性層の表面電気抵抗が高くなったり、光透過率が高くなってしまう。使用されるカーボンブラックは特に限定されるものではないが、平均粒径が10nm~80nmのカーボンブラックが好ましい。このようなカーボンブラックとしては、ファーネスカーボンブラック、サーマルカーボンブラック、アセチレンブラック等から選択して用いることができ、単一系でも混合系でもよい。

【0032】

これらカーボンブラックのBET比表面積は、好ましくは50~500 m^2/g 、より好ましくは60~250 m^2/g である。本発明で利用できるカーボンブラックは、例えば「カーボンブラック便覧」、カーボンブラック協会編を参考にすることができる。

【0033】

本発明に係る非磁性下層には、前記材料の他に潤滑剤を含ませることが好ましい。使用される潤滑剤としては、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、パラフィン、脂肪酸アミド等、公知の物が使用できる。

【0034】

本発明で使用する強磁性粉末としては、金属合金微粉末または六方晶形板状微粉末を用いることが好ましい。金属合金微粉末としては、保磁力Hcが119.4~238.7kA/m(1500~3000Oe)、飽和磁化 σ_s が110~

$160 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ($110 \sim 160 \text{ emu/g}$)、平均長軸径が $0.03 \sim 0.15 \mu\text{m}$ 、平均短軸径が $10 \sim 20 \text{ nm}$ 、アスペクト比が $1.2 \sim 20$ であることが好ましい。また、作製した磁気記録媒体の H_c は $119.4 \sim 238.7 \text{ kA/m}$ ($1500 \sim 3000 \text{ Oe}$) が好ましい。添加元素としては、目的に応じて Ni 、 Zn 、 Co 、 Al 、 Si 、 Y その他希土類などを添加してもよい。六方晶形板状微粉末としては、 H_c が $79.6 \sim 302.4 \text{ kA/m}$ ($1000 \sim 3800 \text{ Oe}$)、 σ_s が $50 \sim 70 \text{ Am}^2/\text{kg}$ ($50 \sim 70 \text{ emu/g}$)、平均板粒径が $20 \sim 80 \text{ nm}$ 、板比が $2 \sim 7$ であることが好ましい。また、作製した磁気記録媒体の H_c は $95.5 \sim 318.3 \text{ kA/m}$ ($1200 \sim 4000 \text{ Oe}$) が好ましい。添加元素としては、目的に応じて Ni 、 Co 、 Ti 、 Zn 、 Sn その他希土類などを添加してもよい。その他、材料については公知の材料を、特に制限なく目的に応じて使用することができる。

【0035】

また、本発明においては、前記非磁性層、磁性層の他にバックコート層を設けることも好ましい。本発明に係る磁性層、バックコート層に使用されるバインダーとしては、熱可塑性樹脂、熱硬化性ないし反応型樹脂、電子線感応型変性樹脂等が用いられ、その組み合わせは媒体の特性、工程条件に合わせて適宜選択使用すればよいが、バックコート層に本発明に係る放射線硬化型ポリウレタン樹脂を使用すると、特性の向上を図ることが可能となる。この他、磁性層、バックコート層には、必要に応じ界面活性剤等の分散剤、高級脂肪酸、脂肪酸エステル、シリコンオイル等の潤滑剤、その他の各種添加物を添加してもよい。

【0036】

本発明の塗膜の構成は非磁性支持体の上に非磁性層、その上に磁性層を積層する。この時非磁性層の厚みは $0.5 \sim 3.0 \mu\text{m}$ が好ましく、特に好ましくは $1.0 \sim 3.0 \mu\text{m}$ である。 $0.5 \mu\text{m}$ より薄くなると、ベース表面性の影響を受け易く、磁気記録媒体の表面性を悪化させ、ひいては電磁変換特性に影響を及ぼし、さらに非磁性層が薄いため、潤滑剤量が不足し、耐久性が悪化する。また、 $3.0 \mu\text{m}$ を超えると、特性には影響はないが、厚くしたことによるメリットも特に得られない。

【0037】

一方、磁性層の厚みは、高密度記録の観点から $0.30\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.05\sim 0.30\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.05\sim 0.25\mu\text{m}$ とする。磁性層が厚すぎると自己減磁損失や厚み損失が大きくなる。

【0038】

バックコート層を設ける場合には、その厚さ（カレンダー加工後）は、 $1.0\mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.2\sim 0.8\mu\text{m}$ である。バックコート層が厚すぎると、磁気記録媒体摺接経路との間の摩擦が大きくなりすぎて、走行安定性が低下する傾向にある。一方、薄すぎると、非磁性支持体の表面性の影響でバックコート層の表面性が低下する。このため、バックコート層表面の粗さが磁性層表面に転写され、高域出力、 S/N 、 C/N の低下を招いたり、媒体の走行時にバックコート層の削れが発生する傾向にある。

【0039】

これら磁性層、非磁性層、必要に応じてバックコート層は非磁性支持体上に設けられる。非磁性支持体として用いる材料には特に制限はなく、目的に応じて各種可撓性材料、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート等のポリエステル樹脂や、ポリアミド樹脂から選択し、各種規格に応じて所定のテープ形状及び寸法とすればよい。

【0040】

非磁性層と磁性層の非磁性支持体への塗布方法は、非磁性層が湿潤状態のうちに磁性層を塗布するウェットオンウェット塗布でも、非磁性層が塗布され、それが乾燥された後に磁性層を塗布するウェットオンドライ塗布でもかまわないが、記録密度向上の観点から両層の表面性を高度にコントロールするため、ウェットオンドライ塗布において、特に非磁性層の硬化後に磁性層を塗布することが好ましい。

【0041】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づき具体的に説明する。

<電子線硬化型ポリウレタン樹脂（ポリウレタンアクリレート樹脂）の合成例>

【0042】

比較例 1 にて使用の電子線硬化型ポリウレタンアクリレート樹脂の合成

温度計、攪拌機及び部分還流式冷却器を具備したオートクレーブ中に、ジメチルテレフタレート、ジメチルイソフタレート、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール及びテトラブトキシタネートを仕込み、150～230℃で120分間加熱しエステル交換を行い、220～230℃で更に1時間反応を行った。次いで、反応系を30分間で250℃まで昇温し、系の圧力を徐々に減じて45分後に10 mmHg (1333 Pa) とし、この条件で更に60分間反応を続けた。得られたポリエステルジオール (A1) の組成は、テレフタル酸/イソフタル酸/エチレングリコール/ネオペンチルグリコール=50/50/50/50モル比であった。

【0043】

同様の方法により、アジピン酸/1,4ブタンジオール/ネオペンチルグリコール=100/75/25モル比の組成のポリエステルジオール (A2) を得た。

【0044】

温度計、攪拌機、還流式冷却器を具備した反応容器中にトルエン、メチルエチルケトン (MEK)、前記ポリエステルジオール (A1)、前記ポリエステルジオール (A2)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート及びジブチル錫ジラウレート仕込み、70～80℃で3時間反応させた後、更にペンタエリスリトールトリアクリレートを加え、70～80℃で2時間反応させ、固形分濃度40重量%のポリウレタンアクリレート樹脂溶液を得た。反応液より溶剤を蒸発させ、下記の表1に示すポリウレタンアクリレート樹脂を得た。

【0045】

なお、表1に示す数平均分子量は、テトラヒドロフラン (THF) を溶媒としてゲル浸透クロマトグラフィーにより、標準ポリスチレン換算の値を測定した。

【0046】

比較例 2 にて使用の電子線硬化型ポリウレタンアクリレート樹脂の合成

温度計、攪拌機及び部分還流式冷却器を具備したオートクレーブ中に、ジメチ

ルテレフタレート、ジメチルイソフタレート、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール及びテトラブトキシチタネートを仕込み、150～230℃で120分間加熱しエステル交換を行い、220～230℃で更に1時間反応を行った。次いで、反応系を30分間で250℃まで昇温し、系の圧力を徐々に減じて45分後に10 mmHg (1333 Pa) とし、この条件で更に60分間反応を続けた。得られたポリエステルジオール (B1) の組成は、テレフタル酸/イソフタル酸/5-ナトリウムスルホイソフタル酸/エチレングリコール/ネオペンチルグリコール=49/49/2/50/50モル比であった。

【0047】

同様の方法により、アジピン酸/1,4-ブタンジオール/ネオペンチルグリコール=100/75/25モル比の組成のポリエステルジオール (B2) を得た。

【0048】

温度計、攪拌機、還流式冷却器を具備した反応容器中にトルエン、メチルエチルケトン、前記ポリエステルジオール (B1)、前記ポリエステルジオール (B2)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート及びジブチル錫ジラウレート仕込み、70～80℃で3時間反応させた後、更にペンタエリスリトールトリアクリレートを加え、70～80℃で2時間反応させ、固形分濃度40重量%のポリウレタンアクリレート樹脂溶液を得た。反応液より溶剤を蒸発させ、下記の表1に示すポリウレタンアクリレート樹脂を得た。

【0049】

比較例3にて使用の電子線硬化型ポリウレタンアクリレート樹脂の合成

温度計、攪拌機及び部分還流式冷却器を具備したオートクレーブ中に、ジメチルテレフタレート、ジメチルイソフタレート、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール及びテトラブトキシチタネートを仕込み、150～230℃で120分間加熱しエステル交換を行い、220～230℃で更に1時間反応を行った。次いで、反応系を30分間で250℃まで昇温し、系の圧力を徐々に減じて45分後に10 mmHg (1333 Pa) とし、この条件で更に60分間反応を続

けた。得られたポリエステルジオール（C 1）の組成は、テレフタル酸／イソフタル酸／エチレングリコール／ネオペンチルグリコール＝5 0／5 0／5 0／5 0モル比であった。

【0 0 5 0】

同様の方法により、アジピン酸／1，4ブタンジオール／ネオペンチルグリコール＝1 0 0／7 5／2 5モル比の組成のポリエステルジオール（C 2）を得た。

【0 0 5 1】

温度計、攪拌機、還流式冷却器を具備した反応容器中にトルエン、メチルエチルケトン、前記ポリエステルジオール（C 1）、前記ポリエステルジオール（C 2）、4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3-ジエチルアミノ-1，2-プロパンジオール及びジブチル錫ジラウレートを仕込み、7 0～8 0℃で3時間反応させた後、更にペンタエリスリトールトリアクリレートを加え、7 0～8 0℃で2時間反応させ、固形分濃度4 0重量%のポリウレタンアクリレート樹脂溶液を得た。反応液より溶剤を蒸発させ、下記の表1に示すポリウレタンアクリレート樹脂を得た。

【0 0 5 2】

実施例 1～1 8にて使用の電子線硬化型ポリウレタンアクリレート樹脂の合成

温度計、攪拌機及び部分還流式冷却器を具備したオートクレーブ中に、ジメチルテレフタレート、ジメチルイソフタレート、5-ナトリウムスルホイソフタル酸ジメチル、エチレングリコール、ネオペンチルグリコール及びテトラブトキシチタネートを仕込み、1 5 0～2 3 0℃で1 2 0分間加熱しエステル交換を行い、2 2 0～2 3 0℃で更に1時間反応を行った。次いで、反応系を3 0分間で2 5 0℃まで昇温し、系の圧力を徐々に減じて4 5分後に1 0 mmHg（1 3 3 3 Pa）とし、この条件で更に6 0分間反応を続けた。得られたポリエステルジオール（D 1）の組成は、テレフタル酸／イソフタル酸／5-ナトリウムスルホイソフタル酸／エチレングリコール／ネオペンチルグリコール＝4 9／4 9／2／5 0／5 0モル比であった。

【0 0 5 3】

同様の方法により、アジピン酸／1，4ブタンジオール／ネオペンチルグリコール＝100／75／25モル比の組成のポリエステルジオール（D2）を得た。

【0054】

温度計、攪拌機、還流式冷却器を具備した反応容器中にトルエン、メチルエチルケトン、前記ポリエステルジオール（D1）、前記ポリエステルジオール（D2）、4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3-ジエチルアミノ-1，2-プロパンジオール及びジブチル錫ジラウレートを仕込み、70～80℃で3時間反応させた後、更にペンタエリスリトールトリアクリレートを加え、70～80℃で2時間反応させ、固形分濃度40重量%のポリウレタンアクリレート樹脂溶液を得た。反応液より溶剤を蒸発させ、下記の表1に示すポリウレタンアクリレート樹脂（実施例3）を得た。

【0055】

各種原材料の配合比率を変更することにより、実施例1～2、4～18にて使用の電子線硬化型ポリウレタンアクリレート樹脂を合成した。

【0056】

上述の各種電子線硬化型ポリウレタンアクリレート樹脂を用いて、以下のようにして各磁気テープを作製した。

〔上層磁性層用塗料の調製〕

バインダー溶液の調製

塩化ビニル系樹脂（日本ゼオン（株）製：MR-110） 10重量部

ポリエステルポリウレタン樹脂（東洋紡績（株）製：UR-8300）

7重量部

MEK（メチルエチルケトン） 21重量部

トルエン 21重量部

シクロヘキサノン 21重量部

前記組成物をハイパーミキサに投入し、混合・攪拌し、バインダー溶液とした。

【0057】

混練

下記組成物を加圧ニーダに投入し、2時間混練を行った。

α -Fe 磁性粉	100 重量部
(Hc = 1800 Oe (1.43. 2 kA/m)、 $\sigma_s = 130 \text{ emu/g}$ (130 Am ² /kg)、BET比表面積 = 60 m ² /g、平均長軸長 = 0.10 μm)	
α -Al ₂ O ₃	12 重量部
(住友化学工業(株)製: HIT-82、平均粒径 = 0.13 μm)	

前記調製によるバインダー溶液 40 重量部

【0058】

混練上がりのスラリに下記組成物を投入して、分散処理に最適な粘性に調整した。

前記調製によるバインダー溶液	40 重量部
MEK	15 重量部
トルエン	15 重量部
シクロヘキサノン	15 重量部

【0059】

分散

前記スラリをサンドミルにて分散処理を行った。

【0060】

粘度調整液

下記組成物をハイパーミキサに投入し、1時間混合・攪拌し、粘度調整液とした。前記粘度調整液を95%カット濾過精度 = 1.2 μm のデプスフィルタを用いて循環濾過を行った。

ステアリン酸	0.5 重量部
ミリスチン酸	0.5 重量部
ステアリン酸ブチル	0.5 重量部
MEK	200 重量部
トルエン	200 重量部
シクロヘキサノン	200 重量部

【0061】

粘度調整

分散上がりスラリに前記粘度調整液を混合攪拌した後、サンドミルにて再度分散処理を行い、塗料とした。前記塗料を95%カット濾過精度=1.2 μm のデプスフィルタを用いて循環濾過を行った。

【0062】

最終塗料

濾過後の塗料100重量部にイソシアネート化合物（日本ポリウレタン（株）製、コロネートL）0.8重量部を加え攪拌・混合し、95%カット濾過精度=1.2 μm のデプスフィルタを用いて循環濾過を行い、磁性層用の最終塗料とした。

【0063】

〔下層非磁性層用塗料の調製〕

バインダー溶液の調製

電子線硬化型塩化ビニル系樹脂	10重量部
----------------	-------

（重合度300、極性基： $-\text{OSO}_3\text{K}=1.5$ 個/分子）

下記表1～3に示す電子線硬化型ポリウレタンアクリレート樹脂	7重量部
-------------------------------	------

MEK	21重量部
-----	-------

トルエン	21重量部
------	-------

シクロヘキサノン	21重量部
----------	-------

前記組成物をハイパーミキサに投入、攪拌し、バインダー溶液とした。

【0064】

混練

下記組成物を加圧ニーダに投入し、2時間混練を行った。

針状 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	70重量部
-----------------------------------	-------

（戸田工業（株）製：DBN-455BX、平均長軸長=0.11 μm 、BET比表面積=55 m^2/g ）

カーボンブラック	15重量部
----------	-------

（三菱化学（株）製：#950B、平均粒径=16 nm、BET比表面積=26

0 m²/g、DBP吸油量=79 ml/100 g、pH=7.5)

前記調製によるバインダー溶液

40重量部

【0065】

混練上がりのスラリに下記組成物を投入して、分散処理に最適な粘性に調整した。

前記調製によるバインダー溶液

40重量部

MEK

30重量部

トルエン

30重量部

シクロヘキサノン

30重量部

【0066】

分散

前記スラリをサンドミルにて分散処理を行った。

【0067】

粘度調整液

下記組成物をハイパーミキサに投入、攪拌し、粘度調整液とした。

ステアリン酸

0.5重量部

ミリスチン酸

0.5重量部

ステアリン酸ブチル

0.5重量部

MEK

55重量部

トルエン

55重量部

シクロヘキサノン

55重量部

【0068】

粘度調整・最終塗料

分散上がりスラリに前記粘度調整液を混合攪拌した後、サンドミルにて再度分散処理を行い、塗料とした。前記塗料を95%カット濾過精度=1.2 μmのデプスフィルタを用いて循環濾過を行い、下層非磁性層用の最終塗料とした。

【0069】

[バックコート層用塗料の調製]

バインダー溶液の調製

塩化ビニル-酢酸ビニル-ビニルアルコール共重合体 6 5 重量部

(モノマー重量比=92:3:5、平均重合度=420)

ポリエステルポリウレタン樹脂 3 5 重量部

(東洋紡績(株)製:UR-8300)

MEK 2 6 0 重量部

トルエン 2 6 0 重量部

シクロヘキサノン 2 6 0 重量部

前記組成物をハイパーミキサに投入、攪拌し、バインダー溶液とした。

【0070】

分散

下記組成物をボールミルに投入し、24時間分散を行った。

カーボンブラック 8 0 重量部

(コロンビアンカーボン社製:Conductex SC、平均粒径=20nm、BET比表面積=220m²/g)

カーボンブラック 1 重量部

(コロンビアンカーボン社製:Sevacarb MT、平均粒径=350nm、BET比表面積=8m²/g)

α -Fe₂O₃ 1 重量部

(戸田工業(株)製:TF100、平均粒径=0.1μm)

前記調製によるバインダー溶液 8 8 0 重量部

【0071】

粘度調整液

下記組成物をハイパーミキサに投入、攪拌し、粘度調整液とした。

ステアリン酸 1 重量部

ミリスチン酸 1 重量部

ステアリン酸ブチル 2 重量部

MEK 2 1 0 重量部

トルエン 2 1 0 重量部

シクロヘキサノン 2 1 0 重量部

【0072】

粘度調整

分散上がりスラリに前記粘度調整液を混合攪拌した後、再度ボールミルにて分散処理を3時間行った。前記塗料を95%カット濾過精度=1.2 μ mのデプスフィルタを用いて循環濾過を行った。

【0073】

最終塗料

濾過後の塗料100重量部にイソシアネート化合物（日本ポリウレタン（株）製、コロネート-L）1重量部を加え、攪拌・混合し、95%カット濾過精度=1.2 μ mのデプスフィルタを用いて循環濾過を行い、バックコート塗料とした。

【0074】

〔磁気テープの作成〕

実施例1～18及び比較例1～3において使用した電子線硬化型ポリウレタンアクリレート樹脂の特性を下記の表1～3に示す。

非磁性支持体（厚さ8.3 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム）表面に前記下層非磁性層用塗料を塗布、乾燥後、窒素ガス雰囲気中で電子線を照射（5Mrad）し、硬化させた。この下層非磁性層上に前記上層磁性層用塗料を塗布、配向、乾燥を施した。さらに、非磁性支持体の裏面には前記バックコート層用塗料を塗布した。乾燥後、カレンダー加工を行った。カレンダー加工後の上層磁性層／下層非磁性層／バックコート層の膜厚は全サンプル0.2／1.8／0.5 μ mであった。

【0075】

このロールを24時間常温にて放置後、60℃の加熱オーブン中にて24時間硬化させた。次いで、8mm幅に切断してカセットに組み込み、磁気テープサンプルとした。

【0076】

得られた磁気テープサンプルに対し、以下の評価を行った。

<表面粗さRa>

テラーホブソン社製の触針型表面形状測定器、TALYSTEPシステムを使用し、JIS B-0601に記載されている方法により測定値を得た。測定条件は、

フィルター条件：0.18～9Hz

針圧：2mg

使用針：0.1×2.5μm特殊スタイラス

スキャンスピード：0.03mm/sec

スキャン長さ：500μm

とした。得られた結果より、Raを求めた。

表中、非磁性層Raとは、非磁性層用塗料を塗布、乾燥、電子線照射後における非磁性層表面の表面粗さであり、磁性層Raとは、最終的なカレンダー、硬化処理後の磁性層表面の表面粗さである。

【0077】

<Y-S/N>

磁気テープサンプル上に、50%レベルビデオ信号を基準レベルで記録・再生し、シバソク社製ノイズメータ925DによりS/Nを求め、比較例1のY-S/Nを0dBとしたときの相対値で測定した。使用デッキはソニー（株）製EVS-900（Hi8フォーマットVTR）とした。

【0078】

<C-S/N>

磁気テープサンプル上に、50%レベルビデオ信号にクロマ信号が重畳された規定レベルのカラービデオ信号を記録・再生し、シバソク社製ノイズメータ925DによりS/N（AM成分）を求め、比較例1のC-S/Nを0dBとしたときの相対値で測定した。使用デッキはソニー（株）製EVS-900（Hi8フォーマットVTR）とした。

【0079】

<耐久走行性>

0℃及び40℃80%RH環境下にてVTR100回往復走行を50巻のテープサンプルについて行い、走行ストップ、ヘッド目詰まり等の走行トラブルの発

生状況を下記の基準にて判断した。使用デッキはソニー（株）製EVS-900
（Hi.8フォーマットVTR）とした。

◎：トラブル発生0巻

○：トラブル発生1巻

得られた結果を下記の表1～3に併記する。

【0080】

【表1】

		比較例1	比較例2	比較例3	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4
電子線硬化型ポリウレタンアクリレート樹脂	極性基1	無し	-SO ₃ Na	無し	-SO ₃ Na	-SO ₃ Na	-SO ₃ Na	-SO ₃ Na
	極性基1濃度 (mmol/g)	0	0.1	0	0.1	0.1	0.1	0.1
	極性基2	無し	無し	-N(C ₂ H ₅) ₂	-N(C ₂ H ₅) ₂	-N(C ₂ H ₅) ₂	-N(C ₂ H ₅) ₂	-N(C ₂ H ₅) ₂
	極性基2濃度 (mmol/g)	0	0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	数平均分子量	20000	20000	20000	5000	10000	20000	50000
	Tg (°C)	20	20	20	20	20	20	20
評価	非磁性層 Ra (nm)	15.0	11.0	13.0	6.5	7.5	8.0	8.3
	磁性層 Ra (nm)	8.0	6.5	7.0	2.5	2.8	3.0	3.5
	Y-S/N (dB)	0.0	+1.0	+0.8	+2.8	+2.7	+2.5	+2.3
	C-S/N (dB)	0.0	+1.2	+1.0	+2.9	+2.6	+2.5	+2.2
	耐久走行性							
	0°C	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	40°C 80% RH	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎

【0081】

【表 2】

		実施例 5	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11
電子線硬化型ポリウレタンアクリレート樹脂	極性基 1	-SO ₃ Na	-SO ₃ Na	-SO ₃ Na	-SO ₃ Na	-SO ₃ Na	-SO ₃ Na	-SO ₃ Na
	極性基 1 濃度 (mmol/g)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.01
	極性基 2	-N(C ₂ H ₅) ₂	-N(C ₂ H ₅) ₂	-N(C ₂ H ₅) ₂	-N(C ₂ H ₅) ₂	-N(C ₂ H ₅) ₂	-N(C ₂ H ₅) ₂	-N(C ₂ H ₅) ₂
	極性基 2 濃度 (mmol/g)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	数平均分子量	100000	20000	20000	20000	20000	20000	20000
	Tg (°C)	20	-20	0	40	60	80	20
評価	非磁性層 Ra (nm)	9.0	8.1	8.2	7.9	8.0	8.2	8.5
	磁性層 Ra (nm)	4.0	2.5	2.7	3.3	3.5	3.7	3.4
	Y-S/N (dB)	+2.0	+3.0	+2.7	+2.4	+2.4	+2.2	+2.3
	C-S/N (dB)	+2.1	+2.9	+2.8	+2.4	+2.2	+2.1	+2.2
	耐久走行性	0°C	◎	◎	◎	◎	○	◎
		40°C 80% RH	◎	○	◎	◎	◎	◎

【0082】

【表 3】

		実施例 12	実施例 13	実施例 14	実施例 15	実施例 16	実施例 17	実施例 18
電子線硬化型ポリウレタンアクリレート樹脂	極性基 1	-SO ₃ Na	-SO ₃ Na	-SO ₃ Na	-SO ₃ Na	-SO ₃ Na	-SO ₃ Na	-SO ₃ Na
	極性基 1 濃度 (mmol/g)	0.05	0.2	0.5	0.1	0.1	0.1	0.1
	極性基 2	-N(C ₂ H ₅) ₂	-N(C ₂ H ₅) ₂	-N(C ₂ H ₅) ₂	-N(C ₂ H ₅) ₂	-N(C ₂ H ₅) ₂	-N(C ₂ H ₅) ₂	-N(C ₂ H ₅) ₂
	極性基 2 濃度 (mmol/g)	0.1	0.1	0.1	0.01	0.05	0.2	0.5
	数平均分子量	20000	20000	20000	20000	20000	20000	20000
	Tg (°C)	20	20	20	20	20	20	20
評価	非磁性層 Ra (nm)	8.3	7.8	7.7	8.4	8.2	8.0	7.9
	磁性層 Ra (nm)	3.1	2.8	2.8	3.3	3.1	2.9	2.9
	Y - S/N (dB)	+ 2.5	+ 2.7	+ 2.6	+ 2.3	+ 2.5	+ 2.9	+ 2.8
	C - S/N (dB)	+ 2.4	+ 2.7	+ 2.5	+ 2.4	+ 2.4	+ 2.5	+ 2.6
	耐久走行性							
	0 °C	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	40 °C 80 % RH	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【 0 0 8 3 】

【発明の効果】

以上説明してきたように、本発明によれば、これまでになく非磁性層の分散性が高められ、表面性が良好で電磁変換特性及び耐久性に優れた高密度磁気記録媒体が得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 これまで以上に非磁性層の分散性を高め、表面性が良好で電磁変換特性及び耐久性に優れた高密度磁気記録媒体を提供する。

【解決手段】 非磁性支持体上に、少なくともカーボンブラックと放射線硬化型バインダーとを含む非磁性層を介して磁性層を有し、放射線硬化型バインダーとして、塩基性極性基及びイオウ含有極性基の双方を一分子中に有する放射線硬化型ポリウレタン樹脂を含む。塩基性極性基は、好ましくはアミノ基であり、また、イオウ含有極性基は、好ましくはスルホン酸金属塩基である。

【選択図】 なし

特 2002-223850

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2002-223850
受付番号	50201135438
書類名	特許願
担当官	第八担当上席 0097
作成日	平成14年 8月 1日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 7月31日

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003067]

1. 変更年月日 1990年 8月30日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
氏 名 ティーディーケイ株式会社
2. 変更年月日 2003年 5月 1日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都中央区日本橋1丁目13番1号
氏 名 ティーディーケイ株式会社